

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
24 janvier 2002 (24.01.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 02/05765 A1

(51) Classification internationale des brevets : A61K 7/06,  
C08F 293/00

(74) Mandataire : BUREAU D.A.CASALONGA JOSSE; 8,  
avenue Percier, F-75008 Paris (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR01/02244

(22) Date de dépôt international : 11 juillet 2001 (11.07.2001)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
00/09405 18 juillet 2000 (18.07.2000) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :  
L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : SAMAIN,  
Henri [FR/FR]; 14, rue du Coteau, F-91570 Bièvres (FR).  
MOUGIN, Nathalie [FR/FR]; 18, rue Titon, F-75011 Paris  
(FR). DAUGA, Christophe [FR/FR]; 20, rue Henri Bar-  
busse, F-92300 Levallois-Perret (FR).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,  
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,  
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KB, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,  
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,  
MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL,  
TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,  
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasi-  
en (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen  
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU,  
MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,  
CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrévia-  
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et  
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de  
la Gazette du PCT.

(54) Title: COSMETIC COMPOSITION CONTAINING A BLOCK COPOLYMER CONSISTING OF BLOCKS WITH DIFFER-  
ENT REFRACTIVE INDICES

(54) Titre : COMPOSITION COSMETIQUE CONTENANT UN COPOLYMER SEQUENCE CONSTITUE DE SEQUENCES  
A INDICES DE REFRACTION DIFFERENTS

(57) Abstract: The invention concerns a cosmetic composition comprising, in a cosmetically acceptable medium, at least a block  
copolymer consisting of at least two polymer blocks, each of the polymer blocks having a refractive index more or less by at least  
0.1 unit than the refractive index of the neighbouring polymer block(s). Said composition can be used for hairstyling.

(57) Abrégé : La présente invention concerne une composition cosmétique comprenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable,  
au moins un copolymère séquencé constitué d'au moins deux séquences polymères, chacune des séquences polymères ayant un  
indice de réfraction supérieur ou inférieur d'au moins 0,1 unité à l'indice de réfraction de la ou des séquences polymères voisines.  
Cette composition cosmétique peut être appliquée à la mise en forme des cheveux.

WO 02/05765 A1

**COMPOSITION COSMÉTIQUE CONTENANT UN COPOLYMÈRE  
SÉQUENCÉ CONSTITUÉ DE SÉQUENCES À INDICES DE  
RÉFRACTION DIFFÉRENTS**

5

La présente invention est relative à une composition cosmétique comprenant au moins un copolymère séquencé aux propriétés optiques particulières et à son application dans le traitement des cheveux, en particulier leur mise en forme.

10

En cosmétique, on utilise notamment des produits de coiffage pour augmenter le volume de la coiffure, mettre en forme les cheveux et maintenir la coiffure. Les produits actuels n'altèrent pas ou peu la brillance de la chevelure, mais ne l'améliorent pas non plus.

15

La demanderesse a trouvé de manière surprenante qu'en utilisant des compositions comprenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable, des copolymères séquencés aux propriétés optiques particulières, on pouvait améliorer la brillance de manière importante tout en conservant l'aspect naturel des cheveux.

20

Par ailleurs, on s'est également aperçu que l'utilisation de ces compositions permettait d'avoir au toucher une sensation de cheveux plus épais.

25

Un objet de l'invention est donc une composition cosmétique comprenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable, un copolymère séquencé constitué d'au moins deux séquences polymères, chacune des séquences polymères ayant un indice de réfraction supérieur ou inférieur d'au moins 0,1 unité à l'indice de réfraction de la ou des séquences polymères voisines.

30

L'invention a encore pour objet un procédé de traitement des cheveux.

Un autre objet de l'invention est constitué par un procédé de mise en forme des cheveux.

D'autres objets, caractéristiques, aspects et avantages de l'invention apparaîtront encore plus clairement à la lecture de la description et des divers exemples qui suivent.

La composition cosmétique conforme à l'invention comprend, dans un milieu cosmétiquement acceptable, au moins un copolymère séquencé constitué d'au moins deux séquences polymères A et B, chacune des séquences polymères A ayant un indice de réfraction supérieur ou inférieur d'au moins 0,1 unité à l'indice de réfraction de la ou des séquences polymères B voisines.

L'indice de réfraction est mesuré sur des échantillons, sous forme de films, d'un polymère constitué par le(s) monomère(s) d'une séquence. Ce film polymère est formé par enduction sur une plaquette de silicium et on effectue la mesure de l'indice de réfraction par ellipsométrie en modulation de phase sur un appareil de Jobin Yvon, Uvisel DH10. Les conditions de mesure sont les suivantes :

- angle d'incidence : 70 °
- diamètre du faisceau : 1 mm
- temps d'intégration : 200 ms.

L'appareil permet de déterminer l'épaisseur de la couche d'oxyde qui a pu se former naturellement à l'air sur la plaquette de silicium, l'épaisseur du polymère et son indice de réfraction pour des longueurs d'onde de 248 à 827 nm, de préférence de 400 à 700 nm.

Chaque séquence du copolymère séquencé est donc caractérisée par un indice de réfraction. Si on désigne par  $n_A$  l'indice de réfraction d'une séquence A du copolymère séquencé et par  $n_B$  l'indice de réfraction de la séquence B adjacente du copolymère séquencé, ces deux indices doivent satisfaire à la condition suivante :

$$|n_A - n_B| \geq 0,1.$$

Le nombre de séquences présentes dans le copolymère séquencé de l'invention est supérieur ou égal à 2, de préférence il est égal à 2 ou 3.

Les copolymères séquencés qui conviennent dans l'invention, sont synthétisés à partir des monomères notamment choisis parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, le N,N-diméthylacrylamide, le méthacrylate de diméthylaminoéthyle quaternisé ou non, le

méthacrylamide, le N-t-butylacrylamide, l'acide maléique et ses demi-  
esters, l'anhydride maléique, l'acide crotonique, l'acide itaconique,  
l'acrylamide, les (méth)acrylates hydroxylés tels que le méthacrylate  
d'hydroxyéthyle, le chlorure de diallyldiméthylammonium, la  
5 vinylpyrrolidone, les éthers vinyliques tels que le méthyléther vinylique,  
les maléimides, la vinylpyridine, le vinylimidazole, d'autres composés  
hétérocycliques vinyliques polaires, les styrène-sulfonates, les alcools  
allyliques, les alcools vinyliques, les sels de l'un quelconque des acides  
et amines énumérés ci-dessus, les esters d'acide acrylique ou  
10 méthacrylique des alcools en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, comme le méthanol, l'éthanol, le  
méthoxyéthanol, le 1-propanol, le 2-propanol, le 1-butanol, le 2-méthyl-  
1-propanol, le 1-pentanol, le 2-pentanol, le 3-pentanol, le 2-méthyl-1-  
butanol, le 1-méthyl-1-butanol, le 3-méthyl-1-butanol, le 1-méthyl-1-  
pentanol, le 2-méthyl-1-pentanol, le 3-méthyl-1-pentanol, le t-butanol, le  
15 cyclohexanol, le néodécanol, le 2-éthyl-1-butanol, le 3-heptanol, l'alcool  
benzylique, le 2-octanol, le 6-méthyl-1-heptanol, le 2-éthyl-1-hexanol, le  
3,5-diméthyl-1-hexanol, le 3,5,5-triméthyl-1-hexanol, le 1-décanol, le 1-  
dodécanol, le 1-hexadécanol, le 1-octadécanol, et autres similaires, de  
préférence des alcools en C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, les acrylates fluorés tels que le 2-  
20 perfluorooctylacrylate d'éthyle ; le styrène ; un polystyrène ; l'acétate de  
vinyle ; le chlorure de vinyle ; le chlorure de vinylidène ; le propionate de  
vinyle ; l'alpha-méthylstyrène ; le t-butylstyrène ; le butadiène ; le  
cyclohexadiène ; l'éthylène ; le propylène ; le vinyltoluène ; et leurs  
mélanges.

25 Les monomères ci-dessus peuvent être polymérisés par une  
quelconque technique de polymérisation connue de l'homme de métier,  
par exemple, par polymérisation radicalaire, anionique ou cationique, ou  
par polycondensation. On utilise de préférence une polymérisation  
radicalaire contrôlée. Cette technique récente est notamment décrite dans  
30 "New Method of Polymer Synthesis", Blackie Academic & Professional,  
Londres, 1995, volume 2, page 1, ou *Trends Polym. Sci.* 4, page 183  
(1996) de C. J. Hawker), et en particulier, *JACS*, 117, page 5614 (1995),  
de Matyjasewski *et al.* décrit la polymérisation radicalaire par transfert  
d'atome. Ces techniques permettent à présent de synthétiser par voie

radicalaire une très grande variété de copolymères séquencés "sur mesure" dans des conditions opératoires plus facilement industrialisables que cela n'était le cas pour la polymérisation anionique ou cationique, et permet ainsi un ajustement des propriétés physico-chimiques des polymères en fonction de l'application envisagée.

Le copolymère ainsi polymérisé, que l'on utilise de préférence dans la composition cosmétique de l'invention est un polystyrène/poly(2-perfluorooctylacrylate d'éthyle).

Les copolymères séquencés selon l'invention présentent une masse molaire moyenne en poids, mesurée par diffusion de la lumière, comprise entre 10 000 et 500 000 g/mol, et de préférence entre 20 000 et 200 000 g/mol.

La proportion de copolymère(s) séquencé(s) est comprise entre 0,001 et 10 % en poids, de préférence entre 0,1 et 5 % en poids, par rapport au poids total de la composition cosmétique.

Les compositions cosmétiques selon l'invention contiennent un milieu cosmétiquement acceptable dans lequel le copolymère séquencé de l'invention peut être soluble ou dispersé. Ce milieu comprend de l'eau et/ou des solvants organiques cosmétiquement acceptables.

Par milieu et solvant cosmétiquement acceptables, on entend un milieu et un solvant compatibles avec toutes les matières kératiniques telles que la peau, les ongles, les cheveux, les cils et sourcils, les lèvres et toute autre zone du corps et du visage.

Les solvants organiques peuvent représenter de 0,5 à 90% du poids total de la composition. Ils peuvent être choisis dans le groupe constitué par les solvants organiques hydrophiles, les solvants organiques amphiphiles, les solvants organiques lipophiles et leurs mélanges.

Parmi les solvants organiques hydrophiles, on peut citer, par exemple, des mono-alcools inférieurs, linéaires ou ramifiés, comportant de 1 à 8 atomes de carbone comme l'éthanol, le propanol, le butanol, l'isopropanol, l'isobutanol ; l'acétone ; des polyéthylèneglycols comportant de 6 à 80 motifs éthylèneoxy ; des polyols tels que le propylèneglycol, le butylèneglycol, le glycérol, le sorbitol ; les mono- ou di-alkyl-isosorbides dont les groupements alkyle comportent de 1 à 5

atomes de carbone comme le diméthylisosorbide ; les éthers de glycol comme l'éther monométhylique ou mono-éthylique de diéthylèneglycol et les éthers de propylèneglycol comme l'éther méthylique de dipropylèneglycol.

5 Comme solvants organiques amphiphiles, on peut citer des polyols tels que des dérivés de polypropylèneglycol (PPG) comme les esters de polypropylèneglycol et d'acide gras, les éthers de PPG et d'alcool gras, par exemple, l'oléate de PPG-36 et l'éther oléylique de PPG-23.

10 Comme solvants organiques lipophiles, on peut citer, par exemple, les hydrocarbures tels que l'hexane, l'heptane et l'octane ; les esters d'acides monocarboxyliques ou polycarboxyliques tels que l'adipate de diisopropyle, l'adipate de dioctyle, les benzoates d'alkyle, le malate de dioctyle.

La composition cosmétique selon l'invention peut comprendre en  
15 outre un ou plusieurs adjuvants choisis parmi les adjuvants classiques utilisés en cosmétique tels que, par exemple, les charges, les pigments, les colorants, les tensio-actifs, les filtres solaires, les cires naturelles ou synthétiques, les anti-oxydants, les parfums, les conservateurs, les séquestrants, les agents anti-chute des cheveux, les agents anti-  
20 pelliculaires, les stabilisateurs de mousse, les agents propulseurs, les céramides, les vitamines ou provitamines, ou d'autres adjuvants cosmétiques bien connus.

L'homme de métier veillera à choisir le ou les éventuels additifs et leur quantité de manière à ce que les propriétés avantageuses attachées  
25 intrinsèquement à la composition de l'invention ne soient pas altérées par l'addition envisagée.

Les compositions selon l'invention peuvent se présenter sous toutes les formes appropriées et connues de l'homme de métier, notamment sous forme de solutions du type lotions ou sérums ; sous  
30 forme de gels aqueux ou hydroalcooliques ; sous forme d'émulsions obtenues par dispersion d'une phase grasse dans une phase aqueuse (H/E) ou inversement (E/H), de consistance liquide plus ou moins épaisse telle que des laits et des crèmes plus ou moins onctueuses. Ces compositions sont préparées selon les méthodes usuelles.

Les compositions selon l'invention sont de préférence utilisées comme produits capillaires, notamment pour le maintien de la coiffure ou la mise en forme des cheveux. Elles peuvent en outre donner des effets temporaires de coloration aux cheveux, ou bien assurer la protection des cheveux contre les effets des radiations UV, tout en apportant des propriétés de maintien ou de fixation des cheveux.

Les compositions capillaires, selon l'invention, sont de préférence des shampooings, des gels, des lotions de mises en pli, des lotions pour le brushing, des compositions de fixation et de coiffage telles que des laques ou spray.

Les lotions peuvent être conditionnées sous diverses formes, notamment dans des vaporisateurs, des flacons-pompe ou dans des récipients aérosol afin d'assurer une application de la composition sous forme vaporisée ou sous forme de mousse. De telles formes de conditionnement sont indiquées, par exemple lorsqu'on souhaite obtenir un spray, une mousse pour la fixation ou le traitement des cheveux.

Le procédé de traitement selon l'invention consiste à appliquer la composition sur les cheveux rincés ou non, de préférence sous la forme d'un spray, soit à l'aide d'un flacon pompe, soit à l'aide d'un aérosol.

Selon un mode de réalisation de cette invention, les compositions sont de préférence utilisées en mode non rincé.

Le procédé de mise en forme des cheveux selon l'invention consiste à pulvériser sur l'ensemble de la chevelure une composition selon l'invention, à laisser agir et sécher la composition. Les cheveux peuvent être alors mis dans la forme souhaitée, soit avant l'application, soit immédiatement après.

Le temps de séchage peut être variable et est fonction de la nature de la composition.

Les cheveux, après peignage, présentent une brillance accrue et une qualité de toucher très agréable.

Les exemples suivants sont destinés à illustrer la présente invention sans présenter un caractère limitatif.

## EXEMPLE 1

## Composition 1

5 On prépare le polymère diséquence polystyrène/poly(2-perfluorooctylacrylate d'éthyle) à partir des réactifs suivants :

- monomère 2 : 2-perfluorooctylacrylate d'éthyle  
( $T_g = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) 50 g
- amorceur : 2-bromoisobutyrate d'éthyle  
10 (EtOCOC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Br (M = 195 g/mol) 0,195 g
- CuBr (M = 143,5 g/mol)  
(quantité correspondant à  $1 \times 10^{-3}$  mole) 0,1425 g
- Ligand : bipyridine (M = 156 g/mol)  
(quantité correspondant à  $2 \times 10^{-3}$  mole) 0,3125 g

15 Les indices de réfraction, tels que mesurés selon la méthode indiquée ci-dessus, du polystyrène et du poly(2-perfluorooctylacrylate d'éthyle) valent respectivement 1,59 et 1,35. La différence entre les deux indices de réfraction est bien supérieure à 0,1.

20 Première étape : préparation du polystyrène

Les monomères sont distillés au préalable.

Dans un réacteur hermétique et comportant une arrivée d'azote, on mélange l'amorceur, le complexe de cuivre et le ligand, puis on ajoute le monomère 1.

25 On chauffe sous azote à  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ , puis on laisse réagir à  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$  pendant 4 heures en coupant l'arrivée d'azote.

Deuxième étape : formation de la deuxième séquence à l'extrémité du polystyrène

30 On ajoute alors le monomère 2 et on laisse à nouveau réagir pendant 4 heures à  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Après réaction, on laisse refroidir le mélange réactionnel. On obtient une solution visqueuse verte que l'on dissout dans le dichlorométhane. On fait passer la solution de polymère sur de l'alumine



neutre et on fait précipiter la solution limpide obtenue dans un mélange méthanol/eau (80/20) avec un rapport polymère/précipitant de 1/5.

On obtient 96 g de polymère se présentant sous la forme de produit visqueux, ce qui correspond à un rendement de 96 %.

5 On caractérise le produit par chromatographie par perméation de gel (CPG) dans du tétrahydrofurane (THF), avec un équivalent de polystyrène linéaire. La détection se fait par diffusion de lumière. Le copolymère séquencé présente une masse molaire moyenne en poids de 115 000 g/mol et l'indice de polydispersité est égal à 1,6.

10 Le copolymère ainsi obtenu est soluble dans l'acétate d'éthyle et on prépare la composition 1 en introduisant dans l'acétate d'éthyle 5 % en poids du copolymère séquencé obtenu, par rapport au poids total de la composition.

15 On applique la composition 1 à raison de 1 g pour une mèche de 2,5 g de cheveux châains européens naturels.

On laisse sécher les cheveux à l'air libre et on note, par rapport aux cheveux non traités, une brillance nettement améliorée.

Les cheveux sont doux et présentent du corps au toucher.

20 Les mèches de cheveux traitées sont testées par un jury et les résultats sont regroupés dans le tableau 1 ci-dessous.

#### EXEMPLE COMPARATIF 1

25

##### Composition A

30 On utilise le polymère séquencé polystyrène/poly(éthylène/butylène) disponible auprès de la société SHELL sous la dénomination commerciale KRATON G1701. Ce copolymère présente 37 % de styrène et 63 % d'éthylène/butylène.

Le polystyrène présente un indice de réfraction de 1,59 tandis que le poly(éthylène/butylène) présente un indice de réfraction de 1,5.

La composition A est préparée par introduction de 5 % en poids du polymère dans l'acétate d'éthyle, par rapport au poids total de la composition.

- 5 On applique la composition A à raison de 1 g pour une mèche de 2,5 g de cheveux châtons européens naturels.

Les mèches de cheveux traitées sont testées par un jury et les résultats sont regroupés dans le tableau 1 ci-dessous.

10 **EXEMPLE COMPARATIF 2**

**Composition B**

On prépare la composition B à partir des composants suivants :

- |    |                                  |           |
|----|----------------------------------|-----------|
| 15 | Silicone phénylée                | 0,1 %     |
|    | (DOW CORNING 556 fluid cosmetic) |           |
|    | Alcool                           | qsp 100 % |

- 20 On applique ensuite cette composition à raison de 1 g pour une mèche de 2,5 g de cheveux châtons européens naturels.

Les mèches de cheveux traitées sont testées par un jury et les résultats sont regroupés dans le tableau 1 ci-dessous.

- 25 Un jury de 10 personnes note les caractéristiques cosmétiques des mèches traitées et non-traitées :

- qualité du toucher (de 0 à 5, 0 = très mauvaise, 5 = très bonne),
- douceur (de 0 à 5, 0 = très rêche, 5 = très bonne),
- propreté des doigts après toucher (de 0 à 5, 0 = très mauvais, 5 = très propre),
- 30 - brillance (de 0 à 5, 0 = terne, 5 = très brillant),
- aspect de la brillance (de 0 à 5, 0 = aspect sale, 5 = aspect parfaitement naturel).

Les résultats sont indiqués dans le tableau 1 ci-dessous.

Tableau 1

Mèches	Qualité du toucher	Douceur	Propreté des doigts	Brillance	Aspect de la brillance
traitées par la composition 1	4,25	3,5	4,25	4,5	4,0
traitées par la composition A	2,25	1,75	2,0	3,5	3,0
traitées par la composition B	1,25	2,25	1,75	4,0	0,75
non-traitées	4	3,25	5	2,75	4

5

D'après les résultats indiqués dans le tableau 1, les mèches traitées par la composition 1 présentent des caractéristiques cosmétiques nettement meilleures que celles des mèches traitées par les compositions A et B.

10

En particulier, pour les mèches traitées par la composition B, les cheveux collent les uns aux autres. On peut les séparer par un coup de peigne, mais l'effet collant des cheveux réapparaît très vite, donnant un aspect sale aux cheveux.

15

Par contre, les cheveux traités par la composition 1 ne présentent pas du tout ce phénomène. Les cheveux n'ont aucune tendance à se coller les uns aux autres. Nous notons également pour la composition 1, par rapport aux cheveux non traités, une brillance nettement améliorée. Les cheveux traités par la composition 1 sont également doux et présentent du corps au toucher.

20

## REVENDICATIONS

1. Composition cosmétique comprenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable, au moins un copolymère séquencé, caractérisée en ce que ledit copolymère séquencé est constitué d'au moins deux séquences polymères A et B, chacune des séquences polymères A ayant un indice de réfraction supérieur ou inférieur d'au moins 0,1 unité à l'indice de réfraction de la ou des séquences polymères B voisines.
2. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le nombre de séquences présentes dans le copolymère séquencé est supérieur ou égal à 2.
3. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le nombre de séquences présentes dans le copolymère séquencé est égal à 2 ou 3.
4. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que les séquences sont préparées à partir des monomères choisis parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, le N,N-diméthylacrylamide, le méthacrylate de diméthylaminoéthyle quaternisé ou non, le méthacrylamide, le N-t-butylacrylamide, l'acide maléique et ses demi-esters, l'anhydride maléique, l'acide crotonique, l'acide itaconique, l'acrylamide, les (méth)acrylates hydroxylés tels que le méthacrylate d'hydroxyéthyle, le chlorure de diallyldiméthylammonium, la vinylpyrrolidone, les éthers vinyliques, les maléimides, la vinylpyridine, le vinylimidazole, d'autres composés hétérocycliques vinyliques polaires, les styrène-sulfonates, les alcools allyliques, les alcools vinyliques, les sels de l'un quelconque des acides et amines énumérés ci-dessus, les esters d'acide acrylique ou méthacrylique des alcools en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, les acrylates fluorés, le styrène, un polystyrène, l'acétate de vinyle, le chlorure de vinyle, le chlorure de vinylidène, le propionate de vinyle, l'alpha-méthylstyrène, le t-butylstyrène, le butadiène, le cyclohexadiène, l'éthylène, le propylène, le vinyltoluène, et leurs mélanges.

5. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce ledit copolymère séquencé est un copolymère polystyrène/poly(2-perfluorooctylacrylate d'éthyle).

5 6. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que ledit polymère séquencé a une masse molaire moyenne en poids, mesurée par diffusion de la lumière, comprise entre 10 000 et 500 000 g/mol.

10 7. Composition cosmétique selon la revendication 8, caractérisée en ce que ledit polymère séquencé a une masse molaire moyenne en poids comprise entre 20 000 et 200 000 g/mol.

8. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la proportion de copolymère séquencé est comprise entre 0,001 et 10 % en poids, par rapport au poids total de la composition cosmétique.

15 9. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que ledit copolymère séquencé est soluble ou dispersé dans le milieu cosmétiquement acceptable.

20 10. Composition cosmétique selon la revendication 9, caractérisée en ce que ledit milieu cosmétiquement acceptable comprend de l'eau et/ou des solvants organiques cosmétiquement acceptables.

25 11. Composition cosmétique selon la revendication 10, caractérisée en ce que les solvants organiques cosmétiquement acceptables sont choisis parmi les solvants organiques hydrophiles, les solvants organiques amphiphiles, les solvants organiques lipophiles et leurs mélanges.

30 12. Composition cosmétique selon la revendication 11, caractérisée en ce que les solvants organiques hydrophiles sont choisis parmi les alcools inférieurs, linéaires ou ramifiés, comportant de 1 à 8 atomes de carbone, l'acétone, les polyéthylèneglycols comportant de 6 à 80 motifs éthylèneoxy, les polyols, les mono- ou di-alkylisosorbides dont les groupements alkyle ont de 1 à 5 atomes de carbone, et les éthers de glycol.

13. Composition cosmétique selon la revendication 11, caractérisée en ce que les solvants organiques amphiphiles sont choisis parmi les dérivés de polypropylèneglycol (PPG) comme les esters de polypropylèneglycol et d'acide gras, et les éthers de PPG et d'alcool gras.

5 14. Composition cosmétique selon la revendication 11, caractérisée en ce que les solvants organiques lipophiles sont choisis parmi les hydrocarbures, les esters d'acides monocarboxyliques ou polycarboxyliques.

10 15. Composition cosmétique selon l'une quelconque des précédentes revendications, caractérisée en ce qu'elle se présente sous la forme d'un produit capillaire.

15 16. Composition cosmétique selon la revendication 15, caractérisée en ce qu'elle permet la mise en forme des cheveux et le maintien de la coiffure.

17. Procédé de traitement des cheveux, caractérisé en ce que l'on leur applique au moins une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 16.

20 18. Procédé de mise en forme des cheveux, caractérisé en ce que l'on pulvérise sur les cheveux au moins une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, et après avoir laissé agir et sécher, on met les cheveux dans la forme souhaitée.

25 19. Utilisation d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, comme produit de coiffage.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR 01/02244

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 A61K7/06 C08F293/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 A61K C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 840 291 A (TSUBAKIHARA MISAO ET AL) 24 November 1998 (1998-11-24) claims 1-5	1-3
X	FR 2 743 297 A (OREAL) 11 July 1997 (1997-07-11) claims 1-43	1-3
X	EP 0 916 689 A (WITCO CORP) 19 May 1999 (1999-05-19) claims 1-10	1-3

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- \*A\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

31 October 2001

Date of mailing of the international search report

08/11/2001

Name and mailing address of the ISA  
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Stienon, P

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 01/02244

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5840291	A	24-11-1998	CN 1158720 A EP 0766957 A1 JP 9157339 A KR 239195 B1	10-09-1997 09-04-1997 17-06-1997 01-02-2000
FR 2743297	A	11-07-1997	FR 2743297 A1 CA 2213995 A1 DE 69602431 D1 DE 69602431 T2 EP 0814764 A1 ES 2134022 T3 WO 9725021 A1 JP 2974419 B2 JP 10509742 T	11-07-1997 17-07-1997 17-06-1999 09-09-1999 07-01-1998 16-09-1999 17-07-1997 10-11-1999 22-09-1998
EP 0916689	A	19-05-1999	BR 9815301 A EP 0916689 A1 SG 66501 A1	24-10-2000 19-05-1999 21-03-2000



# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No  
PCT/FR 01/02244

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 7 A61K7/06 C08F293/00

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
CIB 7 A61K C08F

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 5 840 291 A (TSUBAKIHARA MISAO ET AL) 24 novembre 1998 (1998-11-24) revendications 1-5	1-3
X	FR 2 743 297 A (OREAL) 11 juillet 1997 (1997-07-11) revendications 1-43	1-3
X	EP 0 916 689 A (WITCO CORP) 19 mai 1999 (1999-05-19) revendications 1-10	1-3

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

### \* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- \*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- \*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- \*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- \*Z\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

31 octobre 2001

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

08/11/2001

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Stienon, P.

# **RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE**

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR 01/02244

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5840291	A	24-11-1998	CN 1158720 A	10-09-1997
			EP 0766957 A1	09-04-1997
			JP 9157339 A	17-06-1997
			KR 239195 B1	01-02-2000
FR 2743297	A	11-07-1997	FR 2743297 A1	11-07-1997
			CA 2213995 A1	17-07-1997
			DE 69602431 D1	17-06-1999
			DE 69602431 T2	09-09-1999
			EP 0814764 A1	07-01-1998
			ES 2134022 T3	16-09-1999
			WO 9725021 A1	17-07-1997
			JP 2974419 B2	10-11-1999
			JP 10509742 T	22-09-1998
EP 0916689	A	19-05-1999	BR 9815301 A	24-10-2000
			EP 0916689 A1	19-05-1999
			SG 66501 A1	21-03-2000